

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-256835

出 願 人

Applicant (s):

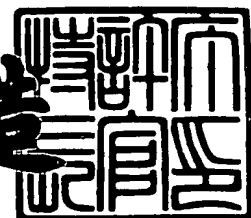
キヤノン株式会社

RECEIVED
MAY 14 2001
TC 1700

2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3019715

【書類名】 特許願

【整理番号】 4289030

【提出日】 平成12年 8月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 1/02
G02F 1/13

【発明の名称】 単結晶性薄膜およびその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 羽生 由紀夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100077757

【弁理士】

【氏名又は名称】 猿渡 章雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100078983

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 隆一

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第245703号

【出願日】 平成11年 8月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070461

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704187

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単結晶性薄膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液晶相からの相転移により分子配列秩序が付与された単結晶性薄膜。

【請求項 2】 液晶相が低次液晶相および高次液晶相を含む請求項 1 の単結晶性薄膜。

【請求項 3】 液晶相がスメクチック相を含む請求項 1 または 2 の単結晶性薄膜。

【請求項 4】 スメクチック層内において一様な分子配列を与えるスメクチック液晶材料からなる請求項 3 の単結晶性薄膜。

【請求項 5】 スメクチック液晶材料が分子長軸方向に対称な分子構造を有する請求項 4 の単結晶性薄膜。

【請求項 6】 スメクチック層内において一様な分子配列を与えるスメクチック液晶材料を、一対の厚さ規制力を有する界面間に配置し、スメクチック相をへて冷却固化する単結晶性薄膜の製造方法。

【請求項 7】 スメクチック液晶材料が、分子長軸方向に対称な分子構造を有する請求項 6 の方法。

【請求項 8】 液晶相からの相転移により一旦多結晶状態としたのち単結晶状態に転移させる工程を含む請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】 液晶相材料を一旦冷却して結晶相とした後、該結晶相内の結晶－液晶転移温度近傍温度で一定期間保持することにより単結晶成長させる工程を含む請求項 6 ～ 8 のいずれかの方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機能性薄膜としての使用に適した分子性の単結晶性薄膜（すなわち、ここでは厚さが約 100 μ m 以下であり、厚さ方向ならびに機能性薄膜として使用可能な、例えば厚さの 10 倍以上の辺長さを含む広さ（好ましくは面寸法 5

0 μ m \times 5 0 μ m 以上) に亘って結晶配列が均一な単結晶状態を維持した部分を有する薄膜) ならびにその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

分子性結晶は、その分子の電子的・幾何学的構造と、パッキングにより、超伝導体、効率的な光伝導体、気体センサーなど、有用なデバイス材料として期待できる。その生成方法としては溶液成長、溶融成長が一般的に行われている。しかしながら、いずれの方法によっても、厚さの増大を抑制して、薄膜状の単結晶を得ることは難しく、一般に積層構成を採ることが多いデバイス中に機能層として用いることへの障害となる。これ以外の方法として、気相成長法があるが、その気相成長界面の影響から均一な薄膜を作ることは難しい。

【0 0 0 3】

また、高次液晶相である S m B, S m E の分子配向を利用してキャリア輸送特性を改善することが報告されている(応用物理第 6 8 巻第 1 号(1 9 9 9) p 2 6 - 3 2,) これは高次液晶相の配向秩序を利用して、電子、ホール的高速移動を図ったものである。高速移動性の改善は、高次スメクティック相の配向により、芳香族環が規則正しくパッキングされ、電子、ホールの流れるパスが形成されているためと考えられている。この特性は、E L 素子のキャリア輸送層としても注目されており、さらなる改善が期待されている。

【0 0 0 4】

液晶であれ、(固体)結晶(本書では、単に「結晶」といえば「固体結晶」を意味する)であれ、その薄膜(薄層)が、上述したような機能層として機能するためには、欠陥のない(キャリアトラップのない)単結晶状態が必要になる。

【0 0 0 5】

そして、(固体)単結晶性薄膜が得られれば、液晶薄膜に比べて、より秩序度が高く、分子が近接しているために、より高速且つ高密度のキャリア輸送が期待できる。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の事情に鑑み、デバイス中への使用が可能な分子性の単結晶性薄膜、ならびにその効果的な製造方法を提供することを主要な目的とする。

【 0 0 0 7 】

上述の目的の達成のためには、一对の界面で厚さを規制された高温液晶材料層を室温まで冷却して結晶層として固定することが考えられる。しかしながら、本発明者の研究によれば、このようにして得られる結晶薄膜は、一般に多結晶にしかならず、単結晶性薄膜は得られない。これは、液晶相中においては、その流動性あるいは柔軟性のために緩和されていたドメイン内ひずみあるいはディスクリネーションが、結晶化する際に顕在化して、微結晶析出、多結晶化へと移行するためと考えられる。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者による更なる研究の結果、ある種の規則性の良い液晶材料は、一对の界面間で厚さを規制された液晶相の結晶への相転移に際し、多結晶化が著しく抑制され、単結晶性薄膜が得られることが見出された。

【 0 0 0 9 】

本発明は、その第1の観点において、上述の知見に基づき、液晶相からの相転移により配列秩序が付与された単結晶性薄膜を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

また、本発明者は、上述した規則性の良い液晶材料として、スメクチック層内において、分子長軸の向きも含めた一様な分子配列を与えるスメクチック液晶材料を用いるのが好適であることを見出した。

【 0 0 1 1 】

このような知見に基づき、本発明は、その第2の観点において、スメクチック層内において一様な分子配列を与えるスメクチック液晶材料を、一对の厚さ規制力を有する界面間に配置し、スメクチック相をへて冷却固化する単結晶性薄膜の製造方法を提供するものである。このような、スメクチック液晶材料の好適例は、分子長軸方向に対称な分子構造を有するものである。このような、スメクチック液晶材料は、その分子構造が、いわば、ヘッド-ヘッドで表わされるものであ

り、そのスメクチック層内における分子積層配列態様もヘッダーヘッドの積み重ね以外にはなり得ず、一様となり、結晶への相転移に際しても、結晶欠陥を生じ難いものと解される。これに対し、高温スメクチック液晶材料として知られるものは多くあるが、それらの殆どは、分子構造が分子長軸方向に沿って非対称であり、いわばヘッダーテイル構造を採るものであり、一般にこれら分子が、ヘッダーテイル、あるいはテイルヘッダーとランダムに積み重ねられてスメクチック層を形成するために、結晶への相転移に際して、結晶欠陥を多く生じ、多結晶化するものと解される。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の単結晶性薄膜は、一例として図 1 に模式断面図を示すような、一見従来の液晶セルと類似したセル（素子）構造中に、作り込まれる。

【 0 0 1 3 】

図 1 を参照して、このセル構造は、それぞれ I T O（インジウム－すず－オキサイド）等の透明電極 2 2 a、2 2 b、および厚さ 5 0 ～ 1 0 0 0 Å のポリイミド等からなる配向制御膜 2 3 a、2 3 b を形成した一对のガラス基板 1 a と 1 b とを、スペーサ 1 2 で定めた間隔を置いて対向配置し、これら基板間に単結晶性薄膜 1 3 を作り込んだものである。より具体的には、製造に際して、一般の液晶セルと同様に単結晶性薄膜 1 3 を除いた空セル構造を形成し、次いで加熱して流動性を示す液晶材料を注入して、セル中に液晶層 1 3 を封入し、これを徐冷して、単結晶性薄膜 1 3 とすることができる。

【 0 0 1 4 】

前述したように、薄膜 1 3 を構成する液晶材料は、規則性のよい液晶相を有する必要がある。その一例は、スメクチック層内において一様な分子配列を与えるスメクチック液晶材料であり、その好適な例は分子長軸方向に対称な分子構造を有するスメクチック液晶材料であり、更にその具体例としては後述の実施例での使用材料を含む下記一般式（1）

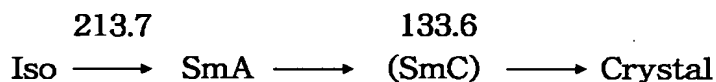
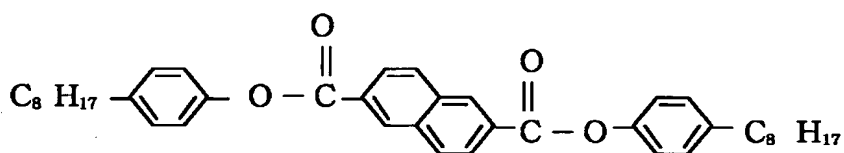
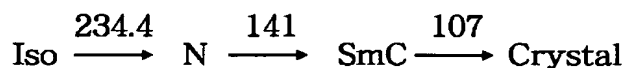
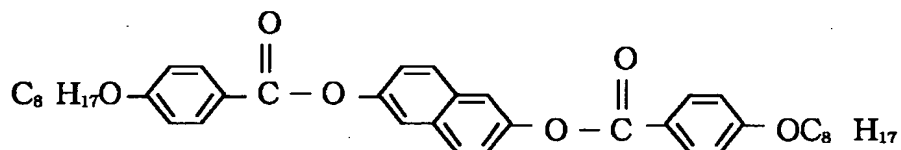


（ここで M_1 は左右対称のメソゲン（液晶性コア）単位、 R_1 はスメクチック液晶

性を与えるに適したアルキル、アルコキシ等の鎖状末端基を示す) で表わされるスメクチック液晶材料である。(1) 式で表されるスメクチック液晶材料の具体例としては、以下のものが挙げられる。

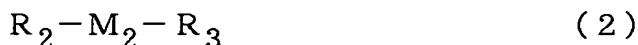
【0015】

【化1】



【0016】

前述したように下記一般式(2)



(ここで M_2 はメソゲン単位、 R_2 、 R_3 は互いに異なるスメクチック液晶性を与えるに適した鎖状末端基) で表わされるような非対称のスメクチック液晶材料は、一般には本発明の目的には適していない。但し、例えば、 R_2 がアルキル(オキシ)鎖であり、 R_3 が R_2 とは反撥性でそれ自体は互いに凝集性の強いフルオロアルキル(オキシ)鎖であるような組合せのスメクチック液晶材料は、スメクチック層内において、層の片側に R_2 が片寄り、逆側に R_3 が片寄り、結果的に、 $\text{R}_2-\text{M}_2-\text{R}_3$ のような一様な分子配列の積み重ねによるスメクチック層が形成されるために、結晶化に際して結晶欠陥形成のおそれが少なく、本発明に使用し得る。

【 0 0 1 7 】

スメクチック層内において一様な分子配列を有する液晶材料は、得られる単結晶性薄膜の特性にも好ましい影響を与える。すなわち、上記のようなヘッド-テイルとテイル-ヘッドがランダムに積み重ねられた配列の場合、仮に単結晶性薄膜が形成されたとしても例えば図 2 に示すように液晶材料を構成する芳香環の重なりがずれが生じてしまう。これに対し、例えばヘッド-ヘッドのように対称な分子構造の液晶材料の積み重ねにより形成された単結晶性薄膜においては、図 3 に示すように π 電子の重なり合いによって生ずる、より優れた電気、光学物性が得られる。

【 0 0 1 8 】

本発明の単結晶性薄膜が液晶相からの相転移により配列秩序が付与されるために、使用される液晶材料は、少なくとも一つの液晶相を、好ましくは室温よりも高温の領域に有し、冷却により室温下で安定な結晶薄膜を形成する材料であることが好ましい。より好ましくは、使用される液晶材料は、2 以上の液晶相を含み、冷却過程で低次の液晶相から高次の液晶相へと配列秩序を高め、更に高秩序化して結晶化され、単結晶性薄膜を形成するものであることが好ましい。液晶材料の持つ、好ましい相転移系列の例としては、以下のものがある。

【 0 0 1 9 】

C r y s t - S m C - N - I s o .

単結晶薄膜 1 3 の厚さは、その使用する素子中での機能に応じて例えば 1 0 0 n m ~ 1 0 0 μ m、好ましくは 1 ~ 1 0 μ m 程度の範囲で任意に設定し得る。

【 0 0 2 0 】

単結晶性薄膜形成のための冷却速度は、形成すべき薄膜の厚さにもよるが 1 0 $^{\circ}$ C / 分以下、より好ましくは 5 $^{\circ}$ C / 分以下、特に 1 ~ 3 $^{\circ}$ C / 分程度が好ましい。

【 0 0 2 1 】

適切な液晶材料の選定により、単結晶性薄膜 1 3 はこのような液晶相からの 1 回の冷却によって、形成することもできる（後記実施例 1 参照）。しかし、よりよい結晶性および／又はより広面積の単結晶領域を有する単結晶性薄膜を得るために、一旦形成した単結晶性薄膜を再度、液晶-結晶転移温度近傍（好ましくは

転移温度 -10°C 、より好ましくは -3°C 、の範囲内)の結晶相領域温度まで再加熱してこの温度で、例えば0.5~5時間程度の一定時間保持することも好ましい。これにより、一旦形成された単結晶性薄膜中に残る多結晶領域を単結晶領域に変換させ、また既に形成されていた単結晶領域をより広面積に成長させることができる。なお、このような液晶-結晶転移温度近傍での一定時間の保持は、一旦室温に冷却することなく、液晶相から結晶相への転移後、直ちに実施することもできる(後述実施例2参照)。いずれにしても、保持後、室温まで冷却することにより、良好な単結晶性を有する単結晶性薄膜が得られる。

【0022】

図1の態様においては、薄膜13の厚さは、ビーズスペーサ12によって規制されているが、 $20\mu\text{m}$ 程度までであれば、このようなビーズスペーサ12の存在は薄膜13の単結晶性に悪影響を与えないことが確認されている。薄膜13の面積にもよるが、例えばより大なる厚さの薄膜を形成するためには、スペーサの使用を省略し、あるいはストライプスペーサに置きかえることも可能である。

【0023】

なお、後述の実施例からわかるように、単結晶性薄膜13の形成のみの観点からいえば、透明電極22a、22bは不要であるが、必要に応じて電界印加下に結晶化を行ってもよい。また、少なくとも後記実施例で使用する上記一般式(1)で表わされるような対称分子構造を有するスメクチック液晶材料の場合、配向膜23a、23bの有無、あるいは配向膜23a、23bに対するラビング等の一軸配向処理の有無は、単結晶性薄膜13の形成に本質的な影響は与えない。従って、これら配向膜23a、23bは必要に応じて、除くことも可能である。すなわち、セル中に注入された液晶層13と接する一对の基板1a、1bの表面は、本質的に液晶層13の厚さを一定に規制しつつ単結晶化させるための一对の界面を与え得る任意の材料であり得る。

【0024】

但し、使用する液晶材料によっては、液晶分子を界面の配向規制力を積極的に利用し、界面に対し垂直、平行、傾斜と所望の角度で配向させ、その配列秩序を利用して、より秩序度の高い結晶相での単結晶性薄膜の形成に寄与させることは

可能である。

【 0 0 2 5 】

上述のことから理解されるように、液晶層 1 3 と接する一对の界面を与える構成材料には、かなりの自由度が認められる。従って、例えば上記文献（応用物理 6 8 巻第 1 号（1 9 9 9）p p. 2 6 - 3 2）に記載される液晶薄膜と同様に、上記例の単結晶性薄膜 1 3 を E L 素子の正孔輸送層として用いる場合等には、上記例における I T O 2 2 a、2 2 b、および配向膜 2 3 a、2 3 b を、一对の E L 素子用電極および E L 発光層を含む機能層に置きかえることもできる。例えば、このような本発明の単結晶薄膜を組み込んだ密閉構造の E L 素子は、E L 発光材料の低耐湿性を考慮すると著しく好ましいものである。

【 0 0 2 6 】

また、界面を与える構成材料に自由度があることを利用した一つの例として、可撓性基板を使用したセルがある。すなわち、図 1 に示す構成の素子において、基板 1 a、1 b として可撓性のポリマーフィルムを用いれば全体として可撓性の単結晶薄膜素子が形成される。一对のポリマーフィルムは、液晶材料を挾持した状態で熱接着すれば容易にセル化できる。得られた薄膜素子は、例えば円柱状の基体の全周あるいは一部に貼付する態様で、あるいは任意の湾曲面を有する基体に貼付する態様で、曲面に沿って配置することができる。基体は例えば熱伝導率のよい金属で形成することが好ましい。これにより一旦基体に沿って配置した薄膜素子を、適当な結晶化温度に昇温保持し、その後、徐冷することにより、素子中の薄膜は、それ自体が湾曲した状態で単結晶化され、湾曲した単結晶薄膜素子が得られる。

【 0 0 2 7 】

上述の例のように、セル構造中に造り込まれた薄膜は、本発明の単結晶性薄膜の好ましい態様である。しかし、その要求される機能によっては、必要に応じて、セルから単離して取り出し、あるいは転写により他の機能層と積層された形態で、本発明の単結晶性薄膜を使用することもできる。

【 0 0 2 8 】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

【 0 0 2 9 】

(実施例 1)

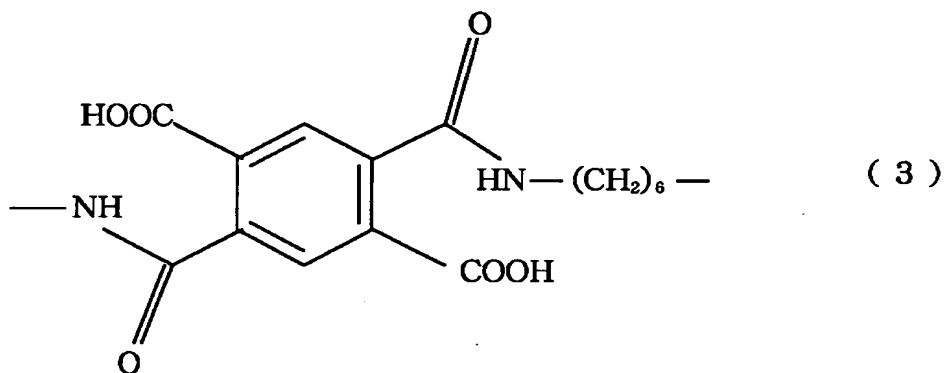
図 1 に模式的に示した層構成のセルを形成した。

【 0 0 3 0 】

すなわち、それぞれ約 2 0 m m × 2 0 m m の寸法と、1 . 1 m m の厚さを有する 2 枚のガラス基板のそれぞれに、スパッタリングにより厚さ 7 0 0 Å の I T O 透明導電膜を設け、その上に、下式 (3)

【 0 0 3 1 】

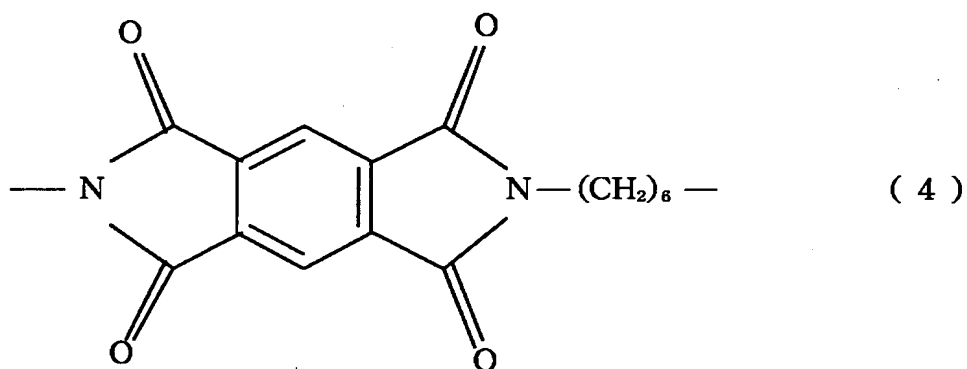
【化 2】



で示されるポリアミック酸 (“ L P - 6 4 ” 、東レ社製) の 0 . 7 重量 % N M P (N - メチルピロリドン) 中溶液をスピンコーティング (2 7 0 0 r p m 、 2 0 秒) により塗布し、8 0 ° C で 5 分間前乾燥を行ったのち、2 0 0 ° C で 6 0 分間焼成して、下式 (4)

【 0 0 3 2 】

【化3】



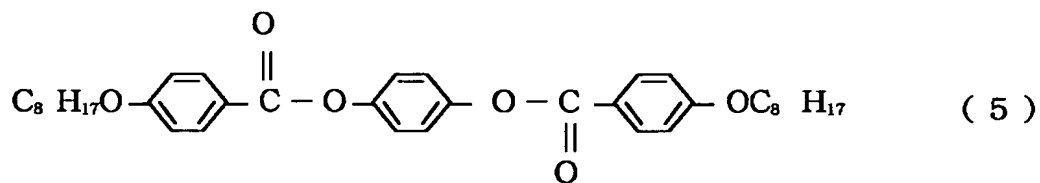
で示される繰り返し単位を有するポリイミドの厚さ50Åの膜を形成し、更に、ナイロン系植布により、ローラー送り速度10mm/s、ローラー回転数1000rpm、ラビング回数4回、の条件で一方向にラビングした。

【0033】

上記のようにして得られた2枚の基板を、それぞれのラビング方向が平行となるように、且つ径2.4μmのビーズスペーサ（分布密度：200個/mm²）を介して貼り合わせ、セルギャップが約2.0μmの空セルを形成した。次いで下記式（5）の構造と相転移系列を有する液晶材料をネマチック相（130℃）で注入してセル化し、その後室温まで1℃/分の速度で冷却して、セル中の液晶材料を結晶化させて、結晶薄膜とした。

【0034】

【化4】



Cryst. 122 SmC 126 N 194 Iso.

途中、セル中の液晶材料の、ネマチック相（130℃）、スメクチック相（123℃）および結晶相（30℃）における配向状態を、偏光顕微鏡を通して観察し、写真撮影した。得られた偏光顕微鏡写真（倍率：各100倍）を、それぞれ

図 4 (ネマチック相)、図 5 (スメクチック C 相) および図 6 (結晶相) として示す。また図 6 の写真のスケッチに基づく模式図を図 9 として示す。

【 0 0 3 5 】

図 5 の写真には、ネマチック - S m C 遷移に特有な 2 種の方向のドメインが見られる。また、その中の配向均一性についても、層方向の微少にずれたマイクロドメインが認められた。結晶相 (3 0 °C) まで冷却して得られた図 6 の写真には、そのスケッチに基づく模式図である図 9 に示すように、右方に多結晶 (p - c r y s t a l) 部は残存するものの左方に、単結晶機能薄膜として充分使用可能な約 0. 5 m m² の面積に発達した単結晶 (s - c r y s t a l) 領域が (5 0 % 均一配向結晶状態) が認められ、本発明所定の単結晶性薄膜が得られていることが判る。また、この単結晶領域においては、上図の図の S m C 配向におけるものに比べて、偏光顕微鏡観察において格段に改善された光学均一性が確認された。

【 0 0 3 6 】

(実施例 1 A)

上記実施例 1 で得られた結晶性薄膜の各部の結晶秩序度を調べるために、厚さが 8 0 μ m のガラス基板を用いる以外は、実施例 1 と同様の方法により X 線解析用のセルを作成した。

【 0 0 3 7 】

該セルを、概略図 1 0 に示した構成の回転対陰極式 X 線回折装置 (理学電機社製「R U - 3 0 0」) にセットし、図 6 の単結晶部 (s - c r y s t a l) および多結晶部 (p - c r y s t a l) のそれぞれについて、下記の条件で透過法により X 線回折パターンを求めた。

【 0 0 3 8 】

X 線源 : C u K α、4 0 k V、2 0 0 m A

測定条件 : ラインフォーカス実効焦点幅 0. 0 5 m m、

S 1 0. 1 5 m m、S 2 S S 2°、S 3 0. 3 m m、N i

フィルタ

フォーカス - S 1 = 9 5 m m、S 1 - 試料 = 9 0 m m、

試料 - S 2 = 1 4 3 m m、S 2 - S 3 = 4 2 m m

入射角 (α°) 固定、 2θ 走査、速度 1° / 分、サンプル間隔 = 0.02° 、

角度分解能 = 約 3.5 mrad (= 約 0.2°)、

試料セル X 線照射領域：幅 = 0.3 mm 、長さ = 約 10 mm 。

【0039】

入射角 $\alpha = 95^\circ$ に固定して、単結晶部 (s - c r y s t a l) および多結晶部 (p - c r y s t a l) について、それぞれ得られた X 線回折パターンを図 11 に並列して示す。図 11 に示されるように、単結晶部については、 $2\theta = 8.5^\circ$ ($d = 10.4 \text{ \AA}$) と $2\theta = 22.66^\circ$ ($d = 3.92 \text{ \AA}$)、多結晶部については $2\theta = 8.8^\circ$ ($d = 10.0 \text{ \AA}$) と $2\theta = 22.66^\circ$ ($d = 4.04 \text{ \AA}$)、のそれぞれ 2 本の回折ピークが観測された。

【0040】

次に X 線入射角を $80^\circ \sim 110^\circ$ の範囲で 5° 刻みで変化させ、低角側のピーク ($2\theta = 8.5^\circ$ および 8.8°) 近傍で測定して得られた回折パターンを、単結晶部および多結晶部について、それぞれまとめて、図 12 および図 13 に示す。図 12 によれば、単結晶部では、 $\alpha = 95^\circ$ 付近でピーク強度が最大で、 $\alpha = 80^\circ$ および 110° ではピークが観測されなくなる。これに対し、図 13 に示す多結晶部では、単結晶部に比べてピーク強度が小さく、また入射角 α 依存性は無かった。この結果は、単結晶部は X 線の回折に対して異方性を持っており、秩序度が高いのに対して、多結晶部は X 線の回折に対して異方性を有さないことを示している。

【0041】

(実施例 2)

実施例 1 で作成したセルを再びネマチック相 (130°C) まで昇温し、その後実施例 1 と同様に $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却を開始した。但し、そのまま実施例 1 のように室温まで冷却するのではなく、S m C - C r y s t 転移温度 (122°C) より低い結晶相温度である 118°C において、30 分間保持した後、更に室温まで冷却した。途中、 118°C で 1 分間保持したのち、ならびに 10 分間保持後に、

それぞれ偏光顕微鏡写真を撮影した。得られた写真（倍率：各 1 0 0 倍）を、それぞれ図 7 および 8 に示す。

【 0 0 4 2 】

1 1 8℃での保持時間の経過とともに著しく単結晶領域の拡大が認められ、図 7 に示すように 1 分間保持後で、セル面積（2 0 m m × 2 0 m m）の約 8 0 % が単結晶領域となり、図 6（結晶領域内温度に約 1 . 5 時間保持）の単結晶領域割合（約 5 0 %）を既に上回っていた。そして、図 8 に示すように、保持時間約 1 0 分でセル面積の全領域（1 0 0 %）が単結晶化していることが認められた。なお、図 8 には、白と黒の二つの領域が認められるが、これらは棒状分子の長軸方向が面方向で異なる、それぞれ単結晶領域（ドメイン）であり、セル厚方向での配向は両領域において同一であることが確認されている。また、1 1 8℃での 3 0 分間保持後、室温まで冷却されたセルは図 8 に示す単結晶薄膜状態を維持していた。

【 0 0 4 3 】

（実施例 2 A）

実施例 2 の室温冷却後のセルについて、薄膜の単結晶性を確認するために、衝撃を加えた。その結果、冷却時の体積収縮もあって、結晶薄膜に断裂が入った。図 1 4 は、その状態を示す偏光顕微鏡写真（1 5 0 倍）である。図 1 4 を見ると、断裂線は 3 方向のみで形成されており、このことは結晶膜が高度な長距離秩序を有しており、単結晶膜であることを示している。

【 0 0 4 4 】

（実施例 3）

実施例 2 A のセルを再びネマチック相（1 3 0℃）まで昇温し、その後、実施例 1 と同様に 1℃／分の速度で室温まで冷却した。途中、ネマチック相（1 3 0℃）、スメクチック相（1 2 3℃）および結晶相（3 0℃）での偏光顕微鏡観察結果は、それぞれほぼ図 4、図 5 および図 6 に示されるものと同様であった。

【 0 0 4 5 】

（実施例 4）

実施例 3 のセルを、今度は、1 1 8℃まで 1℃／分の速度で昇温し、この温度

で実施例 2 と同様に 3 0 分間保持し、その後室温まで 1℃/分の速度で冷却した。途中、118℃での 1 分間保持後、および 1 0 分間保持後の偏光顕微鏡観察結果は、それぞれ図 7 および図 8 に示すものとほぼ同様であり、また室温まで冷却されたセルは、118℃で 3 0 分間維持後の単結晶薄膜状態を維持していることが確認された。すなわち、このセルにおいては、一旦実施例 3 のセルにおいて形成された図 6 の右方に示されるような多結晶領域が、図 8 の右方に示されるような単結晶領域に転移している。

【 0 0 4 6 】

(実施例 5)

厚さ 1 0 0 μ m のポリマーフィルムの基板を用いる以外は、実施例 1 と同様な方法で空セルを作成した。そこに実施例 1 と同様に式 (5) の液晶材料をネマチック相 (130℃) で注入し、1℃/分で室温まで冷却した。

【 0 0 4 7 】

その後セルを再び 118℃まで昇温し、この温度で 3 0 分保持した。保持温度の経過とともに単結晶領域の拡大が認められ、3 0 分後には 2 0 m m \times 2 0 m m のセルエリア全面が単結晶化した。更に 1℃/分で室温まで冷却したところ、薄膜には 0.2 ~ 1 m m の単結晶状の配向が認められた。その状態の偏光顕微鏡写真 (75 倍) を図 1 5 に示す。得られた可撓性のセルを直径 1 0 m m の金属製円柱に巻き付ける形態で貼付し、再び上記の通り、118℃への昇温、該温度での保持、室温への冷却を行ったところ、曲面化した薄膜について、ほぼ図 1 5 に示すような単結晶状態が認められた。

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

上述したように、本発明によれば、適切に選択された液晶材料を用い、該液晶材料に対して作用する一对の界面の厚さ規制力を利用しつつ、該液晶材料を冷却・固化することにより、液晶相からの相転移により配列秩序が付与された有機単結晶性薄膜が得られる。すなわち、各種デバイスに利用可能な機能性単結晶性薄膜が簡便に得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の単結晶性薄膜の形成に用いられるセルの基本的構成の一例を示す厚さ方向模式断面図。

【図 2】

ヘッド-テイル分子構造のランダム積層配列構造での芳香環のずれ配列を示す模式図。

【図 3】

ヘッド-ヘッド積層配列分子構造における良好な芳香環の重なり状態を示す模式図。

【図 4】

実施例 1 のセル中でのネマチック相（130℃）における偏光顕微鏡写真（100倍）。

【図 5】

実施例 1 のセル中でのスメクチック C 相（123℃）における偏光顕微鏡写真。

【図 6】

実施例 1 のセル中での結晶相（30℃）における偏光顕微鏡写真。

【図 7】

実施例 2 のセル中での 118℃ 保持 1 分後の状態における偏光顕微鏡写真。

【図 8】

実施例 2 のセル中での 118℃ 保持 10 分後の状態における偏光顕微鏡写真。

【図 9】

図 6 の写真のスケッチに基づく模式図。

【図 10】

試料セル中の薄膜の結晶性を調べるための X 線回折装置の概要図。

【図 11】

実施例 1 A のセルの単結晶部（s - c r y s t a l）および多結晶部（p - c r y s t a l）の X 線回折パターン（入射角 $\alpha = 95^\circ$ ）を示すグラフ。

【図 12】

異なる入射角 ($\alpha = 80 \sim 110^\circ$) での単結晶部 X 線回折パターンの変化を示すグラフ。

【図 1 3】

異なる入射角 ($\alpha = 80 \sim 110^\circ$) での多結晶部 X 線回折パターンの変化を示すグラフ。

【図 1 4】

実施例 2 A の素子中の薄膜の結晶性を示す偏光顕微鏡写真 (150 倍)。

【図 1 5】

実施例 5 の素子中の薄膜の結晶性を示す偏光顕微鏡写真。

【符号の説明】

1 a、1 b : ガラス基板

1 2 : スペース

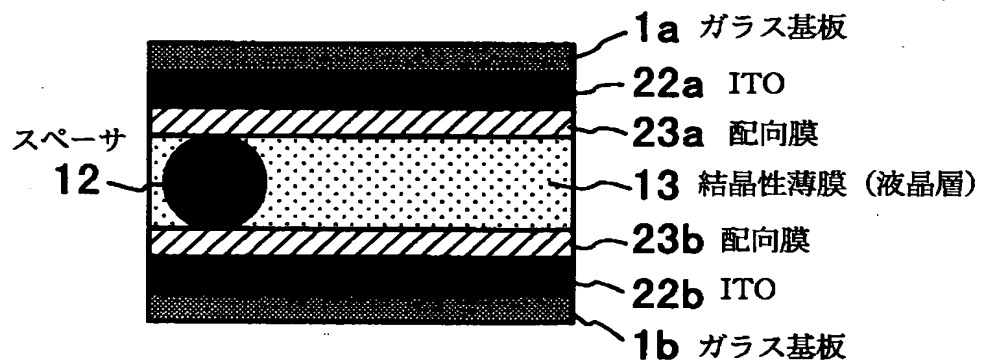
1 3 : 結晶性薄膜 (液晶層)

2 2 a、2 2 b : 透明電極 (ITO)

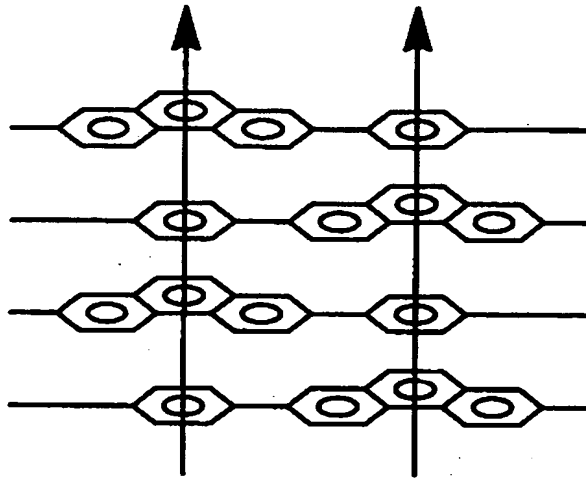
2 3 a、2 3 b : 配向膜

【書類名】 図面

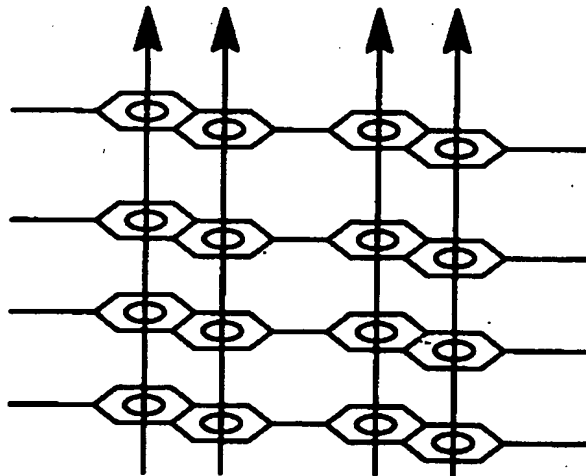
【図 1】



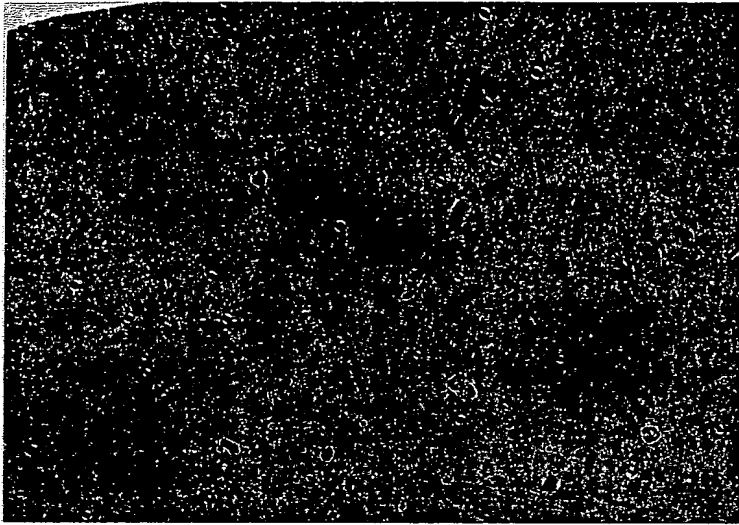
【图 2】



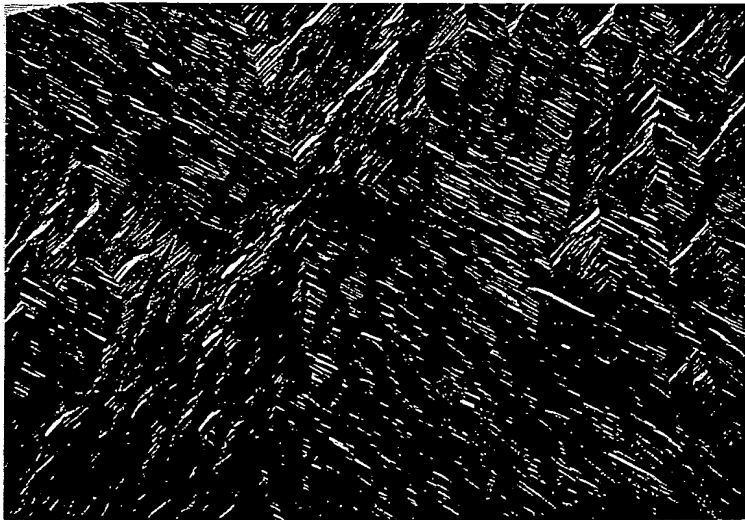
【图 3】



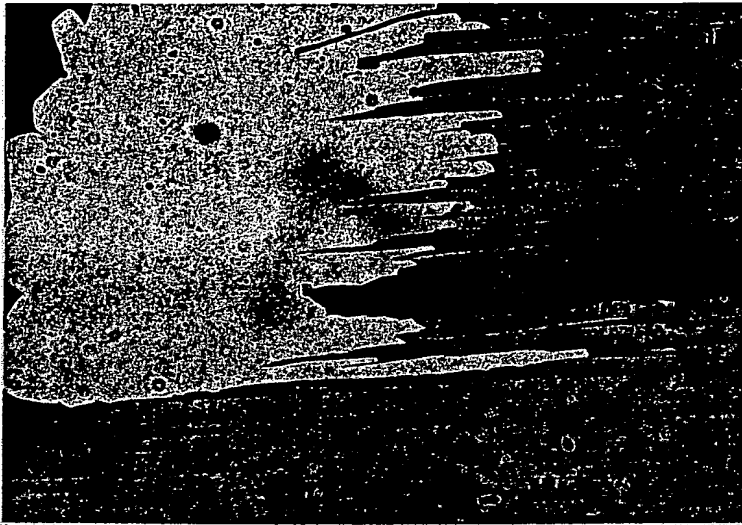
【図 4】



【図 5】



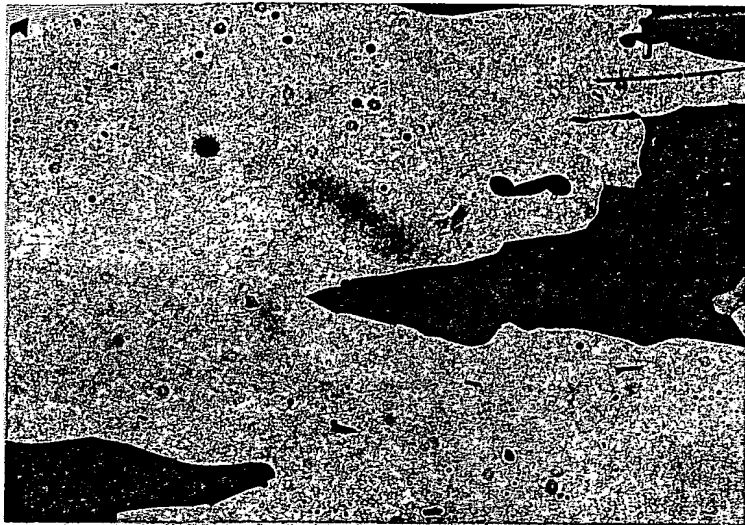
【図6】



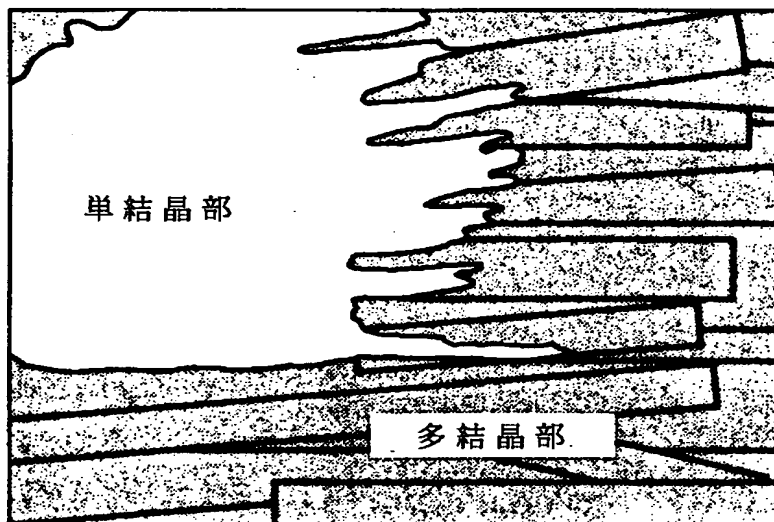
【図7】



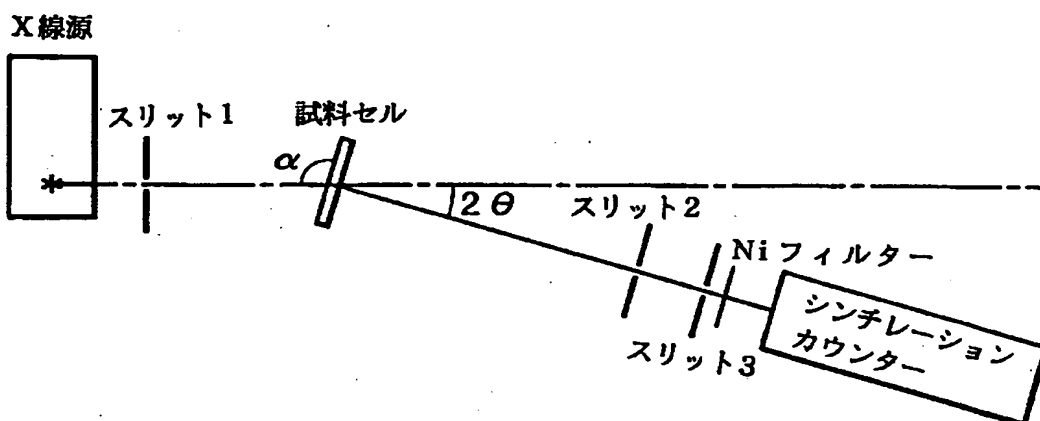
【図 8】



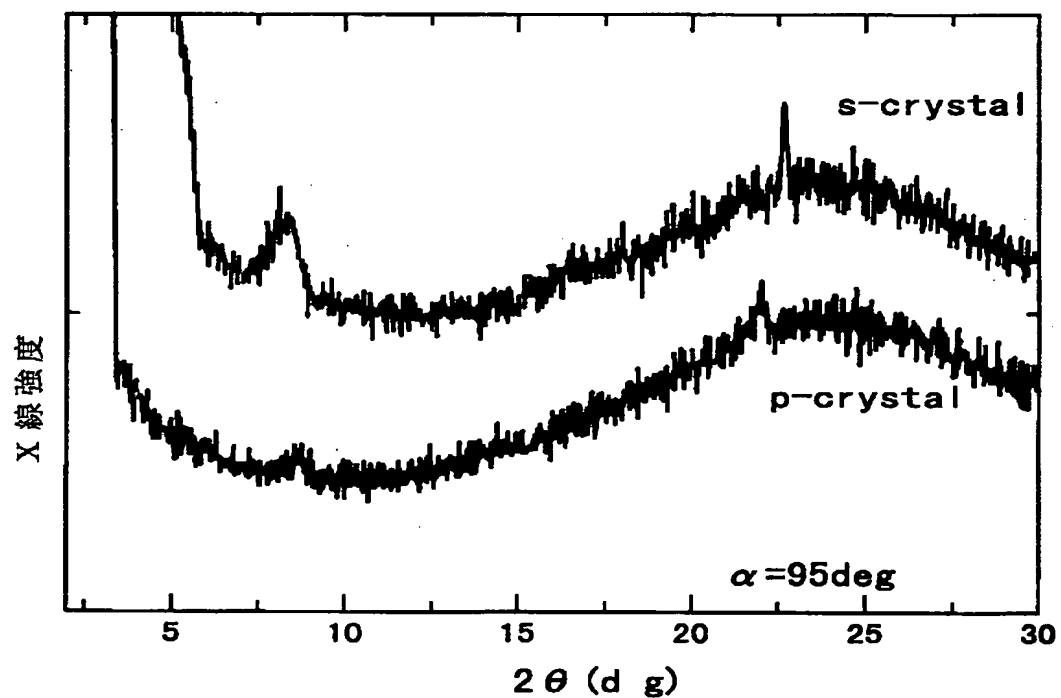
【図 9】



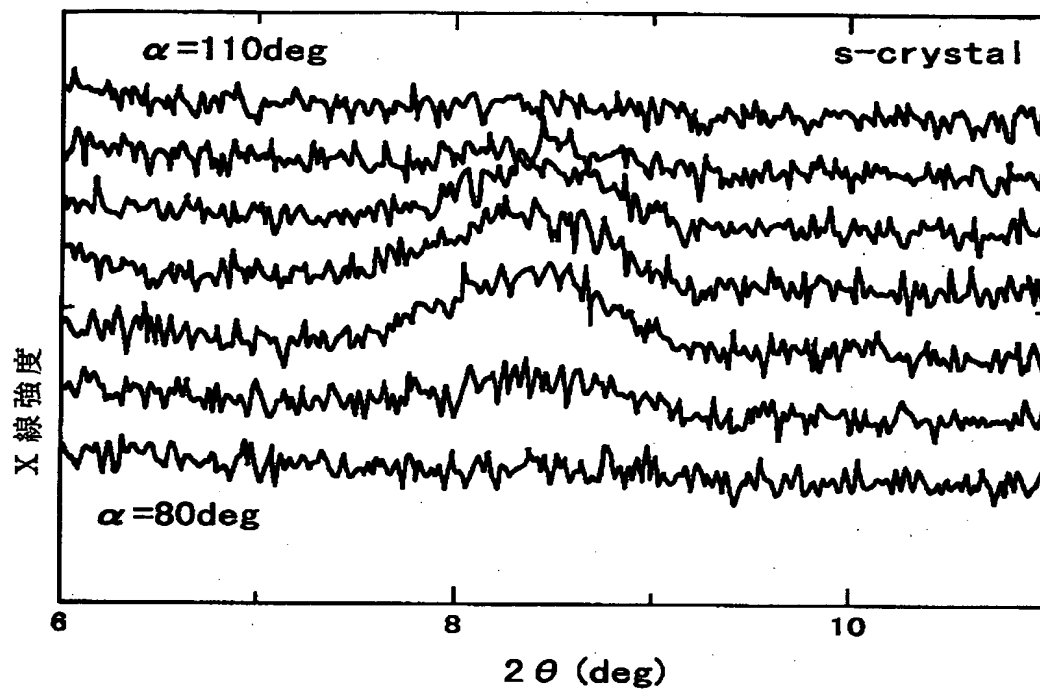
【図10】



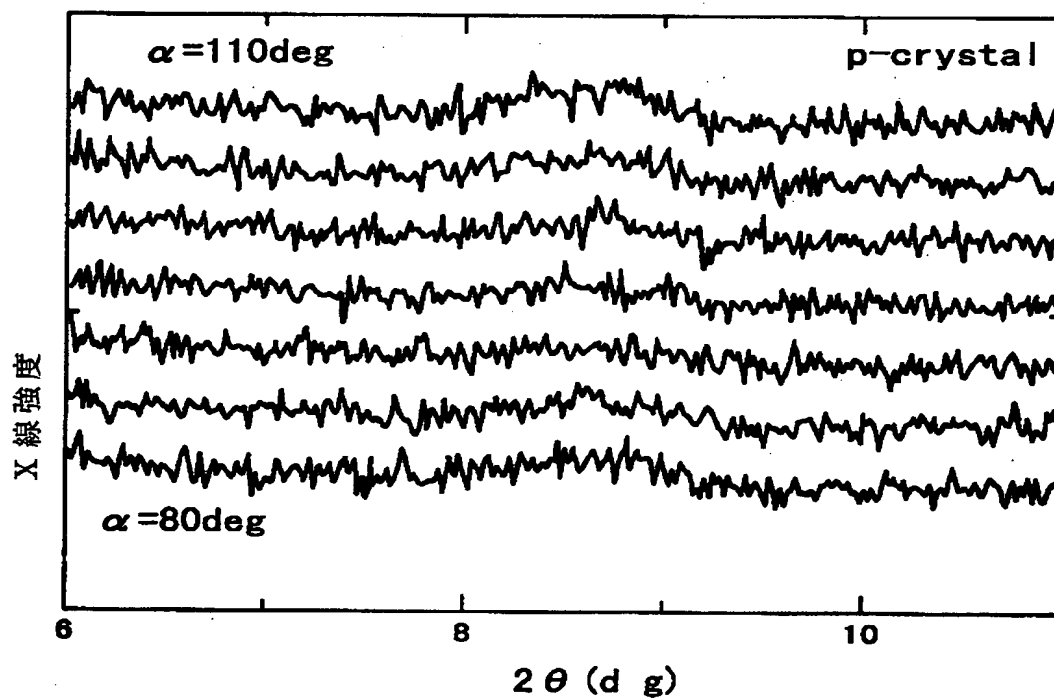
【図11】



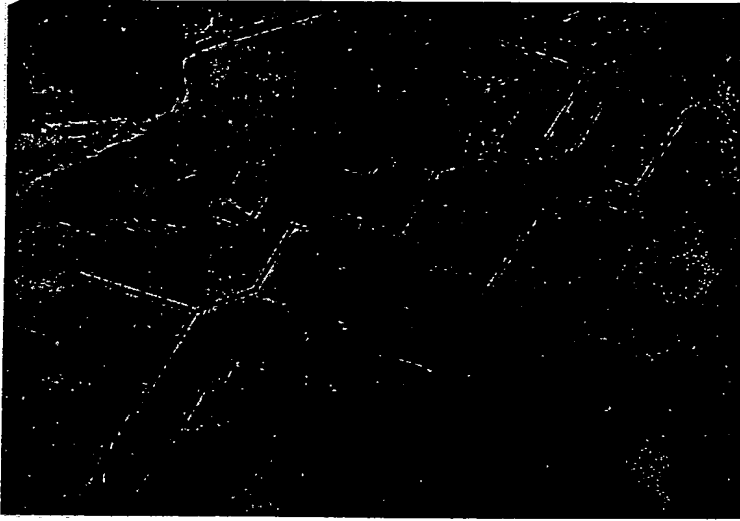
【図 1 2】



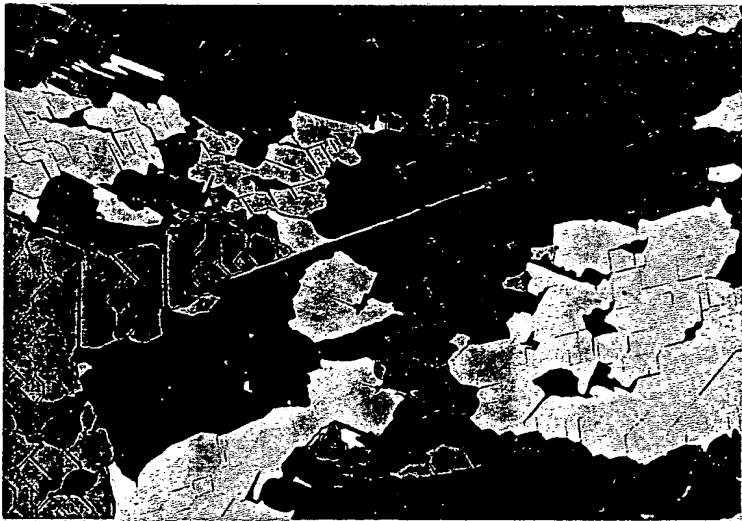
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種素子において機能性薄膜として使用し得る有機単結晶性薄膜を与える。

【解決手段】 分子配列規則性の良好な液晶材料を選択し、一対の厚さ規制力を有する界面間に配置し、液晶相からの相転移により配列秩序を付与して固化させ単結晶性薄膜を与える。好ましくは、スメクチック層内において分子長軸方向の向きを含めて一様な分子配列を与えるスメクチック液晶材料を用いる。

【選択図】 図 9

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-256835
受付番号	50001085704
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 8月31日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100077757
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門3丁目7番7号 長谷川ビル4階 東晃国際特許事務所内
【氏名又は名称】	猿渡 章雄

【選任した代理人】

【識別番号】	100078983
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門3丁目7番7号 長谷川ビル4階 東晃国際特許事務所内
【氏名又は名称】	山田 隆一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キャノン株式会社